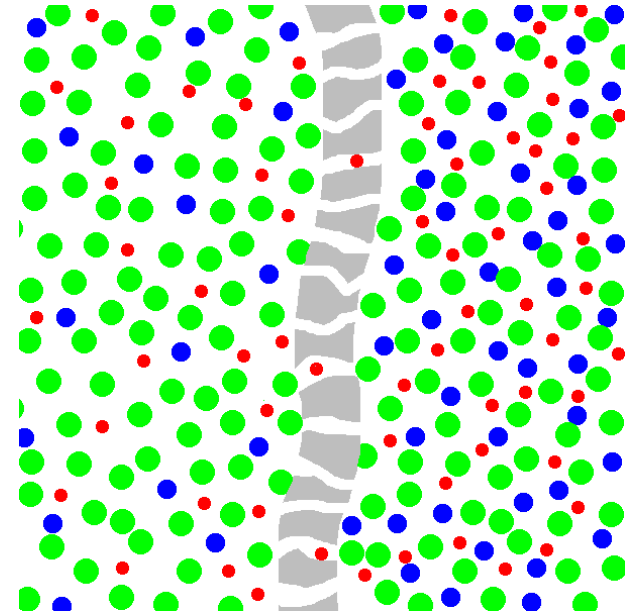


Polopropustná (semipermeabilní) membrána (např. buněčná); fritá, diafragma propouští **ionty** \Rightarrow vzniká **el. napětí**

- různé koncentrace iontů na obou stranách
- různá propustnost/difuzivita pro různé ionty
- různý mechanismus:
 - iontově selektivní kanály
 - póry (propustnost \propto difuzivita)
 - sorpce+difuze (v polymeru – palivové články)

„ \propto “ = „je úměrný“



Zajímá nás **rovnováha** a membránový potenciál a koncentrace **v rovnováze**:

- prochází jen 1 ion – nulový difuzní tok (rovnováha okamžitě)
- některé ionty procházejí, jiné ne – Donnanova rovnováha

Membránový potenciál ve **stacionárním stavu** v průběhu difuze (**nevratný děj**):

- tenká membrána (např. buněčná): (bio)membránový potenciál (Goldmanův)
- tlustá membrána či kapalinové rozhraní: kapalinový (difuzní) potenciál

Jiný děj je **osmóza**, kde membrána propouští **rozpuštědlo** a vzniká rozdíl tlaků.

Rozcvička: prochází jeden ion

- \odot HCl o různé konc. na obou stranách membrány (sklo, Nafion, ...)
- membrána propouští jen kationty H^+

Kationty se snaží difundovat do místa nižší koncentrace. Protože anionty nemohou, vznikne **membránový potenciál**.

V **rovnováze** je rozdíl chemických potenciálů vyrovnán elektrickým potenciálem $\Delta\phi$, též se značí E , \mathcal{E}

$$\mu_{H^+}^{\text{vpravo}} - \mu_{H^+}^{\text{vlevo}} + zF\Delta\phi = 0$$

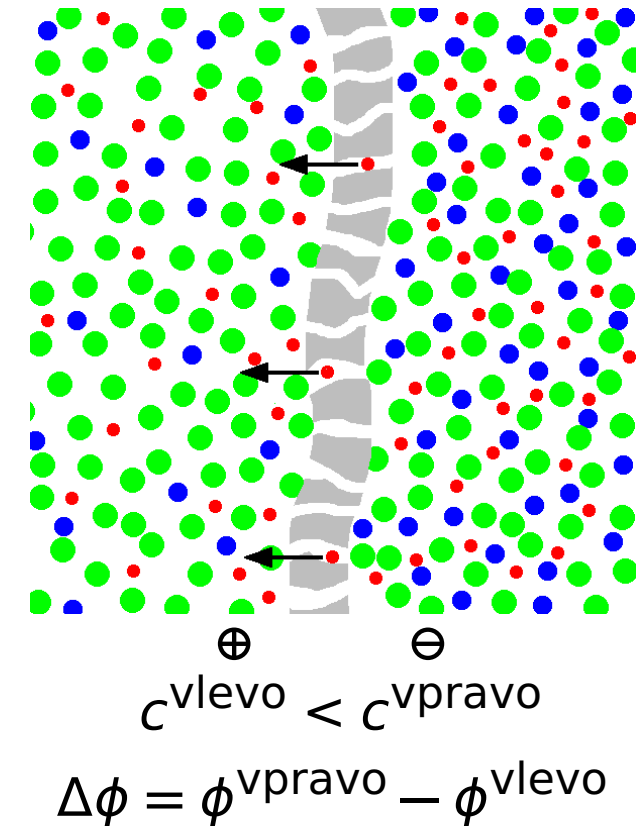
$$\Delta\phi = \phi^{\text{vpravo}} - \phi^{\text{vlevo}} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}^{\text{vpravo}}}{a_{H^+}^{\text{vlevo}}} \approx -\frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{H^+}^{\text{vpravo}}}{c_{H^+}^{\text{vlevo}}}$$

Elektrochemický potenciál zahrnuje jednotně chem. a el. potenciál:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (z_i \text{ je včetně znaménka})$$

V **rovnováze stejné elektrochemické potenciály iontů** (zde H^+) **vpravo a vlevo**.

Pozn.: Makroskopické koncentrace H^+ (HCl) se nemění (elektroneutralita!), změní se jen koncentrace v rámci povrchových (dvoj)vrstev.



vlevo	:	vpravo
NaX	:	NaCl
NaCl	:	

anion X^- neprochází membránou

Spočtu rozdíl elektrochemických potenciálů:

$$\tilde{\mu}_{\text{Na}^+}^{\text{vpravo}} - \tilde{\mu}_{\text{Na}^+}^{\text{vlevo}} = RT \ln \frac{c_{\text{Na}^+}^{\text{vpravo}}}{c_{\text{Na}^+}^{\text{vlevo}}} + F\Delta\phi \stackrel{\text{rovnováha}}{=} 0$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{vpravo}} - \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{vlevo}} = RT \ln \frac{c_{\text{Cl}^-}^{\text{vpravo}}}{c_{\text{Cl}^-}^{\text{vlevo}}} - F\Delta\phi \stackrel{\text{rovnováha}}{=} 0$$

Rovnice sečtu \Rightarrow

$$c_{\text{Na}^+}^{\text{vlevo}} c_{\text{Cl}^-}^{\text{vlevo}} = c_{\text{Na}^+}^{\text{vpravo}} c_{\text{Cl}^-}^{\text{vpravo}}$$

Obecně pro sůl $K_{\nu_{\oplus}}A_{\nu_{\ominus}}$

$$(c_{\oplus}^{\text{vlevo}})^{\nu_{\oplus}} (c_{\ominus}^{\text{vlevo}})^{\nu_{\ominus}} = (c_{\oplus}^{\text{vpravo}})^{\nu_{\oplus}} (c_{\ominus}^{\text{vpravo}})^{\nu_{\ominus}}$$

V levém oddělení je $n = 0.01$ mol *p*-toluensulfonátu sodného (NaTsO) v $V^{\text{vlevo}} = 100$ mL vody, v pravém je čistá voda ($V^{\text{vpravo}} = 1$ L). Membrána nepropouští TsO^- . Jaké pH je v obou odděleních v rovnováze při 25 °C?

balance [mol]	začátek		rovnováha	
	vlevo	: vpravo	vlevo	: vpravo
TsO^-	n	:	n	:
Na^+	n	:	$n - x$: x
OH^-	:	:	≈ 0	: x
H^+	:	:	x	: ≈ 0

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Na}^+}^{\text{vpravo}}}{c_{\text{Na}^+}^{\text{vlevo}}} \\ &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{x/V^{\text{vpravo}}}{(n-x)/V^{\text{vlevo}}} \\ &= 0.256 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{c_{\text{Na}^+}^{\text{vlevo}} c_{\text{OH}^-}^{\text{vlevo}}}{c_{\text{Na}^+}^{\text{vpravo}} c_{\text{OH}^-}^{\text{vpravo}}} &= \frac{c_{\text{Na}^+}^{\text{vpravo}} c_{\text{OH}^-}^{\text{vpravo}}}{c_{\text{Na}^+}^{\text{vpravo}} c_{\text{OH}^-}^{\text{vpravo}}} \\ \frac{n-x}{V^{\text{vlevo}}} \cdot \frac{K_w}{x/V^{\text{vlevo}}} &= \frac{x}{V^{\text{vpravo}}} \cdot \frac{x}{V^{\text{vpravo}}} \end{aligned}$$

Numerické řešení (v mol, dm^{-3} ; lze zpřesnit iteracemi)

$$x = \sqrt[3]{K_w(n-x)(V^{\text{vpravo}})^2} \quad x \ll n \quad \approx \sqrt[3]{1 \times 10^{-14} \times 0.01 \text{ mol}} = 4.64 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

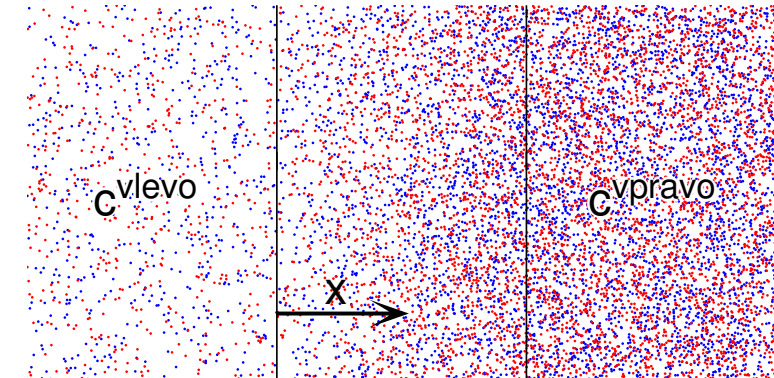
$$\text{pH}^{\text{vlevo}} = 4.3, \quad \text{pH}^{\text{vpravo}} = 8.7$$

Nevratný děj, obecně složité (parc. dif.), zde zjednodušíme na:

- roztok stejné soli 1:1 na obou stranách membrány, c^{vlevo} a c^{vpravo}
- membrána je tlustá: (tloušťka membrány) \gg (Debyeova délka) $\Rightarrow \text{grad } c_{\oplus} = \text{grad } c_{\ominus} = \text{const}$
plyne z Poissonovy rovnice $d^2\phi/dx^2 = -\sum_i z_i F c_i / \varepsilon$: $d^2\phi/dx^2$ na dlouhém intervalu je malé $\Rightarrow c_{\oplus} - c_{\ominus} \approx 0$ (neplatí pro víc druhů iontů)

$$\text{tok kationtů: } J_{\oplus} = -D_{\oplus} \frac{d}{dx} c_{\oplus} - \frac{D_{\oplus} F}{RT} c_{\oplus} \frac{d}{dx} \phi$$

$$\text{tok aniontů: } J_{\ominus} = -D_{\ominus} \frac{d}{dx} c_{\ominus} + \frac{D_{\ominus} F}{RT} c_{\ominus} \frac{d}{dx} \phi$$



V ustáleném stavu $j/F = \sum_i z_i j_i = J_{\ominus} - J_{\oplus} \stackrel{!}{=} 0$, $c_{\oplus} = c_{\ominus} = c \Rightarrow$

$$(D_{\ominus} - D_{\oplus}) \frac{dc}{dx} = (D_{\ominus} + D_{\oplus}) \frac{F}{RT} c \frac{d\phi}{dx}, \quad \text{separace proměnných } c, \phi:$$

$$\frac{D_{\ominus} - D_{\oplus}}{D_{\ominus} + D_{\oplus}} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} = \frac{F}{RT} \Delta\phi$$

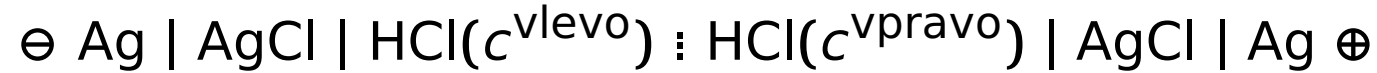
$$\Delta\phi = (t_{\ominus} - t_{\oplus}) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

$$t_{\pm} = \frac{D_{\pm}}{D_{\ominus} + D_{\oplus}}$$

Difuze soli (páru iontů) tlustou membránou, fritou aj.

6/19
μ10

Např.: ztráta napětí u článku s převodem na průlinčité přepážce (kapalinový = difuzní potenciál)



Pro sůl KA a $t_{\ominus} = t_{\oplus}$ je $\Delta\phi = 0$. Proto je v solných můstcích roztok s $t_{\ominus} \approx t_{\oplus}$ (např. KCl: $t_{\oplus} = 0.49$, $t_{\ominus} = 0.51$)

Zobecnění pro jednu sůl $K_{\nu_{\ominus}}^{z_{\ominus}} A_{\nu_{\oplus}}^{z_{\oplus}}$:

$$\Delta\phi = \left(\frac{t_{\ominus}}{|z_{\ominus}|} - \frac{t_{\oplus}}{z_{\oplus}} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

Nepřesné „odvození“ pro uni-univalentní sůl:

Proteče 1 mol nábojů ($1F$) $\rightarrow = (t_{\ominus} \text{ aniontů } \leftarrow) + (t_{\oplus} \text{ kationtů } \rightarrow)$:

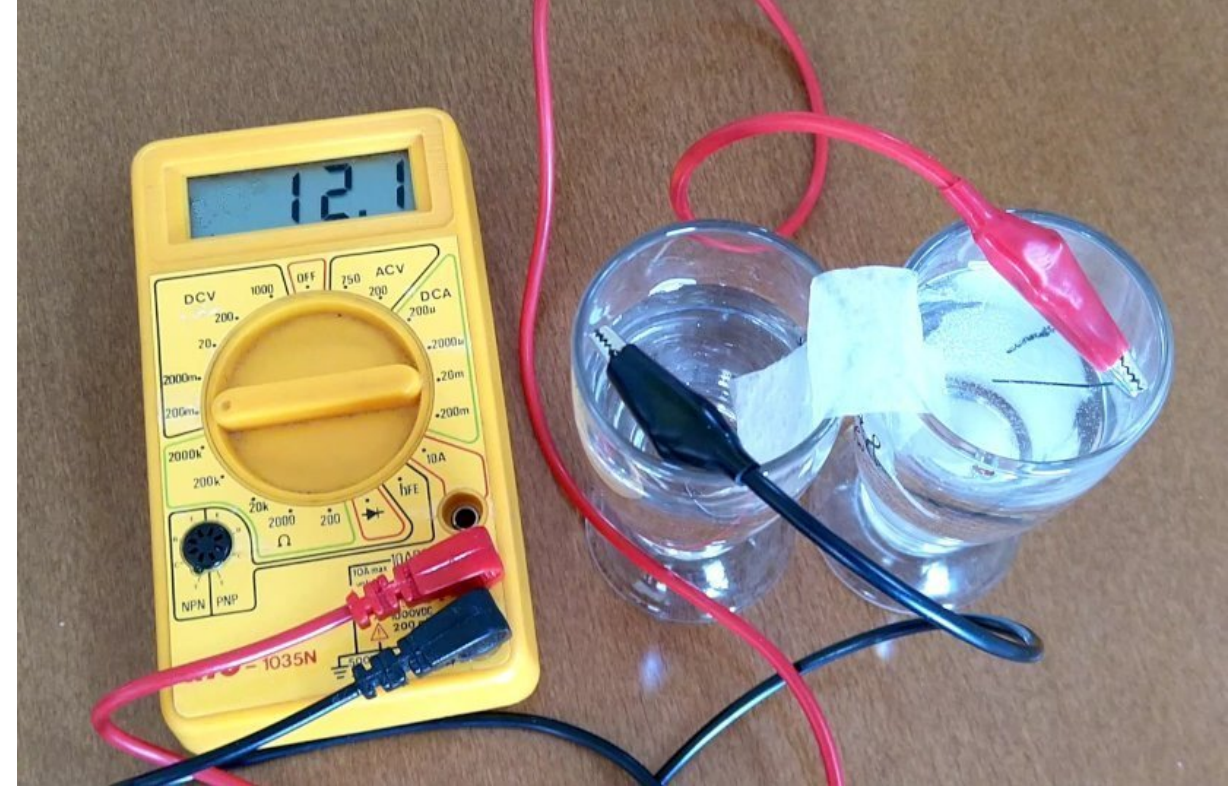


$$\Delta G = -t_{\ominus} RT \ln \frac{c_{\ominus}^{\text{vpravo}}}{c_{\ominus}^{\text{vlevo}}} + t_{\oplus} RT \ln \frac{c_{\oplus}^{\text{vpravo}}}{c_{\oplus}^{\text{vlevo}}} \stackrel{?}{=} -zF\Delta\phi \Rightarrow \Delta\phi = (t_{\ominus} - t_{\oplus}) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

Ale $\Delta G \neq$ práce pro ireverzibilní proces – selže pro tenkou membránu

Kuchyňský pokus

- vlevo: kohoutková voda
- vpravo: roztok NaCl
- převod: filtrační papír (ubrousek)
- elektrody: tuha (inertní)
- $\lambda^\infty(\text{Na}^+) = 0.00501 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
- $\lambda^\infty(\text{Cl}^-) = 0.00763 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
- Cl^- difunduje rychleji než Na^+
- \Rightarrow vlevo je přebytek záporných Cl^-
- \Rightarrow vpravo zůstane přebytek kladných Na^+



Důležité je mít inertní elektrody, aby nedocházelo k reakcím. Např při použití mědi jsem naměřil asi -140 mV , pravděpodobně díky oxidaci



Difuze více iontů tenkou membránou

+ 8/19
μ10

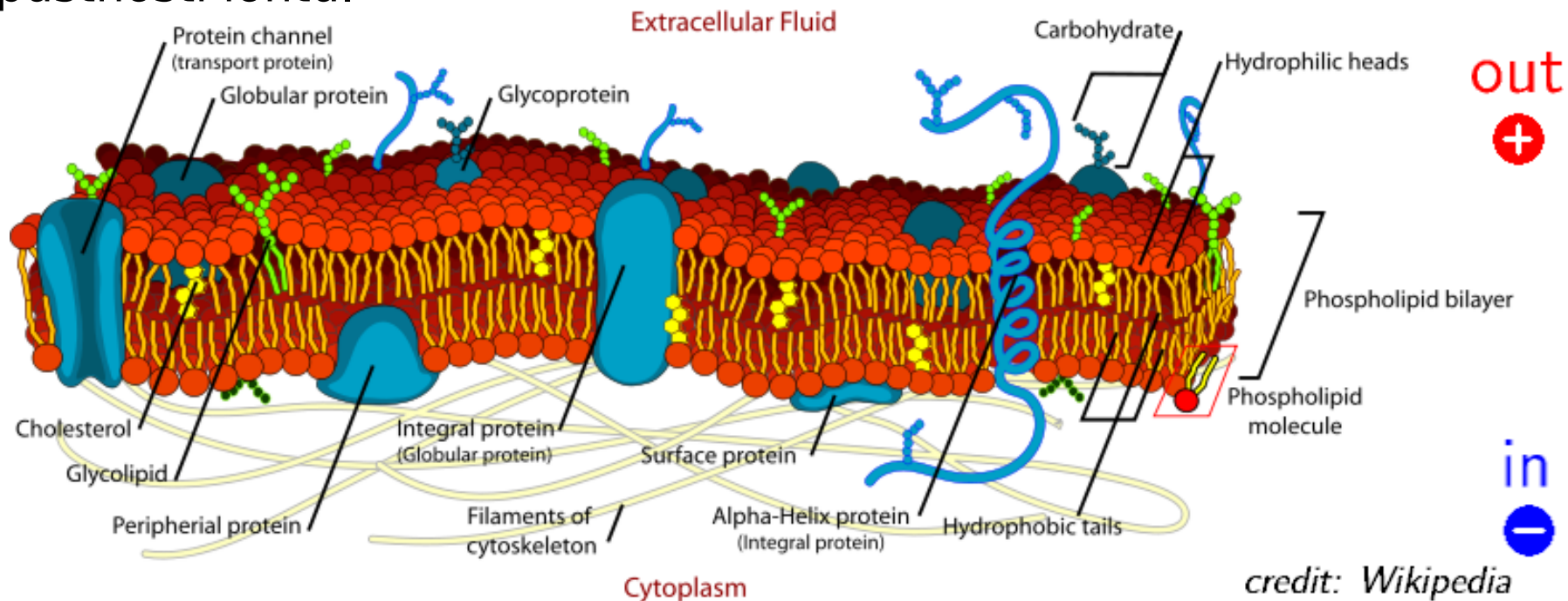
Např. buněčná (tloušťka $d = 4 \text{ nm}$, $\epsilon_r = 4$, tu a tam pór). Pak $\lambda \gg d$ (v materiálu membrány) \Rightarrow elektrické pole je homogenní (ϕ je lineární funkcí vzdálenosti).

protože „v tenké membráně se $\phi(x)$ nestačí zakřivit podle $d^2\phi/dx^2$ “

Po výpočtech (pouze pro univalentní ionty) vyjde tzv. Goldmanova rovnice

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_{\text{kationty}} P_i C_i^{\text{vpravo}} + \sum_{\text{anionty}} P_i C_i^{\text{vlevo}}}{\sum_{\text{kationty}} P_i C_i^{\text{vlevo}} + \sum_{\text{anionty}} P_i C_i^{\text{vpravo}}}$$

kde P_i jsou propustnosti iontů.



1:1 elektrolyt

$c^{\text{vpravo}} : c^{\text{vlevo}} = 10$

● potenciál se ustaví rychle

● nevratné děje

— **tenká membrána** ($L \ll \lambda$)

řídícím dějem je elektrické pole
(určuje lokální koncentraci)

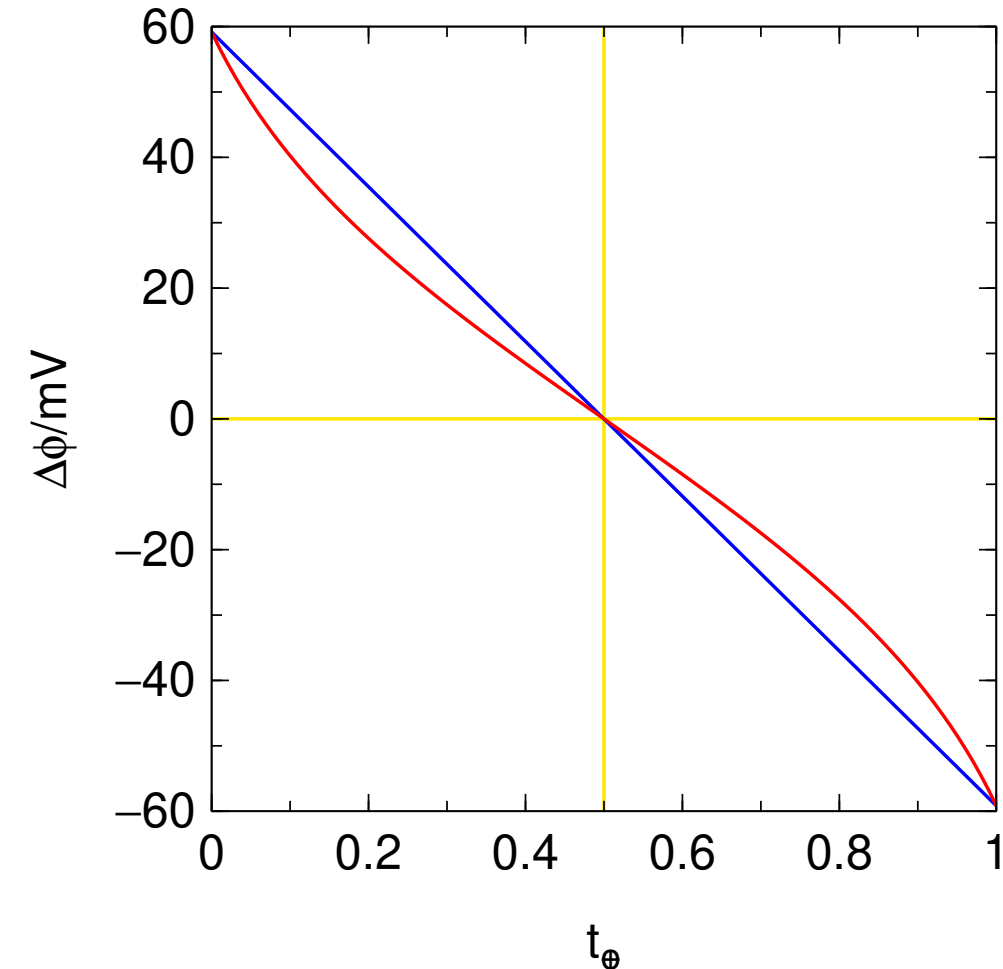
— **tlustá membrána** ($L \gg \lambda$)

řídícím dějem je difuze
(elektrické síly jsou odstíněny)

Pro $t_{\oplus} = 1$ (procházejí jen kationty) obě rovnice přejdou na

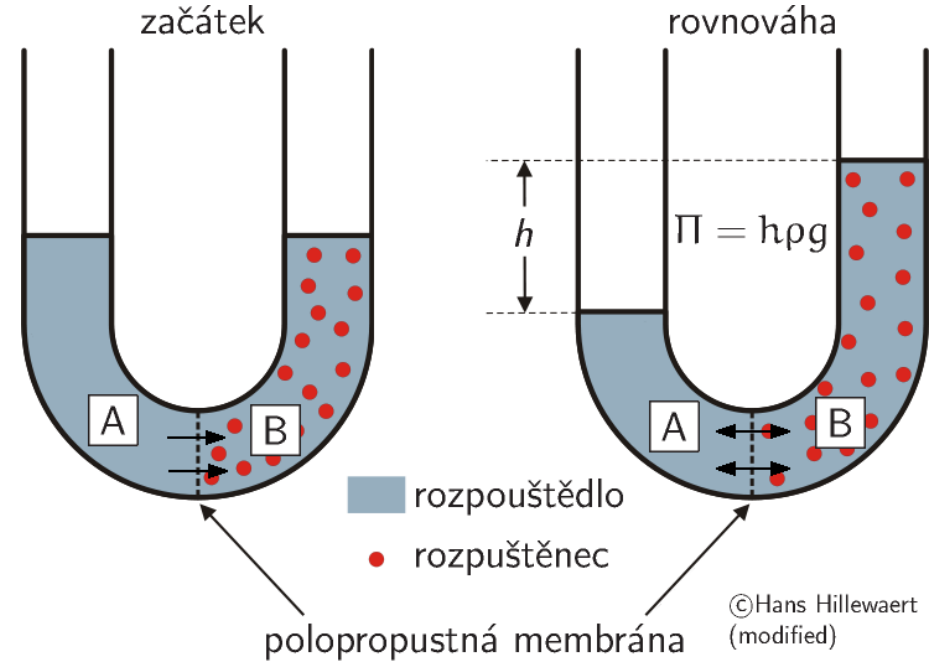
$$\Delta\phi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

Pro $t_{\oplus} = \frac{1}{2}$ je $\Delta\phi = 0$ (symetrie kationty:anionty)



Membrána propouští **rozpouštědlo** (příp. i malé molekuly). Výsledkem snahy rozpouštědla přejít do místa s nižším chemickým potenciálem je **osmotický tlak**

1 = rozpouštědlo



$$\mu_1^\bullet(p_A) \equiv \mu_1(p_A, 1)$$

$$\mu_1^\bullet(p_A) \stackrel{!}{=} \mu_{1B}(p_B, x_{1B}) \stackrel{id.\odot}{=} \mu_1^\bullet(p_B) + RT \ln x_{1B} = \mu_1^\bullet(p_B) + RT \ln(1 - x_{2B})$$

$$V_{1m} = \text{const}, x_2 \ll 1 \Rightarrow \mu_1^\bullet(p_A) + V_{1m} \underbrace{(p_B - p_A)}_{\Pi} - RT x_{2B} \Rightarrow V_{1m} \Pi = RT \frac{n_2}{n}$$

$$\Rightarrow \Pi = \frac{n_2}{nV_{1m}} RT = \frac{n_2}{V} RT = c_2 RT$$

J. H. **van 't Hoff**, H. N. Morse
n₂, c₂ jsou vč. příp. disociace

Osmotický tlak je **koligativní vlastnost** – závisí na počtu částic

Osmolarita = látkové množství částic (neprocházejících membránou) v jednotce objemu

Osmolalita = látkové množství částic (neproch. memb.) na jednotkovou hmotnost rozpouštědla

Příklad. Jaká je osmolalita roztoku 0.15 mol NaCl v 1 kg vody?

To je 0.3 mol iontů v 1 kg vody, osmolalita = 0.3 osmol kg⁻¹

Přibližně $\rho = 1 \text{ kg dm}^{-3} \Rightarrow \text{osmolarita} \doteq 0.3 \text{ osmol dm}^{-3}$

„postaru nebo v biologii“ 0.15 M \odot NaCl = 0.3 Osm \odot NaCl

Osmotický tlak přesněji

Pro nenabitě rozpuštěnce a nabitě koloidní částice v iontovém roztoku, který prochází membránou:

$$\Pi = c_2RT(1 + Bc_2 + Cc_2^2 + \dots)$$

B = druhý osmotický viriálový koeficient – interakce dvojic rozpuštěnců
pro koloidní částice určen hlavně vyloučeným objemem (pak $B > 0$)

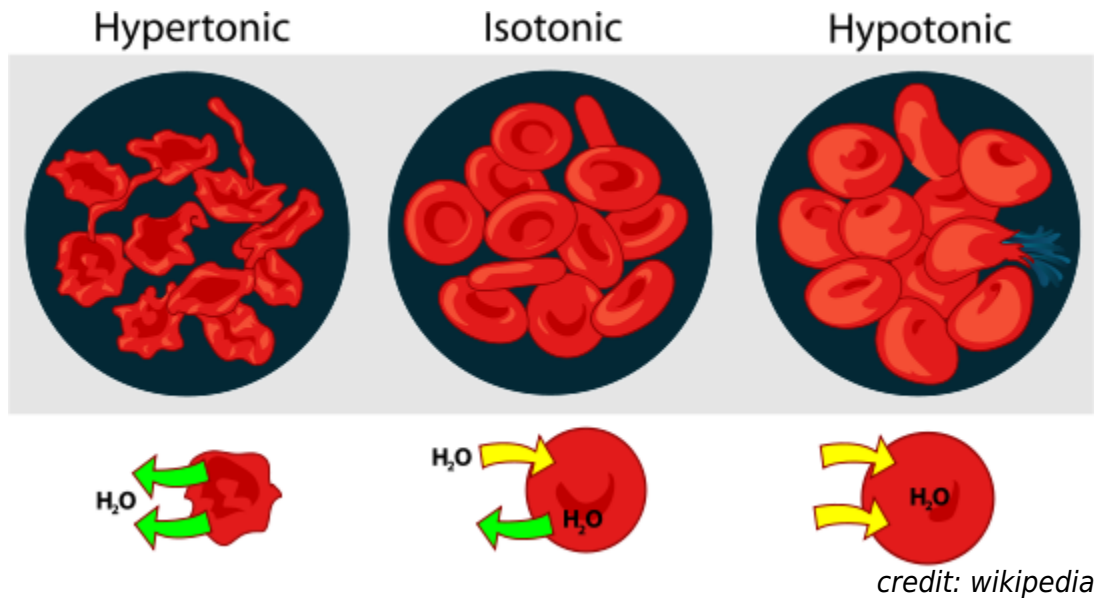
C = třetí osmotický viriálový koeficient (interakce trojic částic)

Pro iontový roztok, ionty neprocházejí membránou ($c_2 = c_{\text{ionty}}$, I_c = iontová síla, A = konstanta Debyeova–Hückelova zákona):

$$\Pi = c_2RT \left[1 - \frac{2}{3}AI_c^{3/2}/c_2 + \text{const} \times c_2 + \text{const}' \times c_2^{3/2} + \dots \right]$$

$\swarrow \frac{\propto c_2^{1/2}}{\quad}$

- extra/intracelulární prostor je izotonický
- ultrafiltrát (primární moč) vzniká reverzní osmózou (ultrafiltrací) krve v glomerulech – neprocházejí makromolekulární látky; osmotický tlak 30–60 mm Hg (podle zdroje) > diastolický tlak
- dialýza
- odsolování mořské vody reverzní osmózou
- stanovení molární hmotnosti
- nasávání vody rostlinami (javor)



Příklad. Vypočtete minimální tlak potřebný k odsolení mořské vody za teploty 300 K reverzní osmózou a minimální energii potřebnou k výrobě 1 m³ sladké vody. Koncentrace iontů v mořské vodě je 1.12 mol dm⁻³.

Osmotický tlak roztoku enzymu ve vodě (25 °C) je

$\frac{c_w}{\text{g dm}^{-3}}$	1	2	3	4	5	6
$\frac{\Pi}{\text{Pa}}$	25	54	83	118	152	191

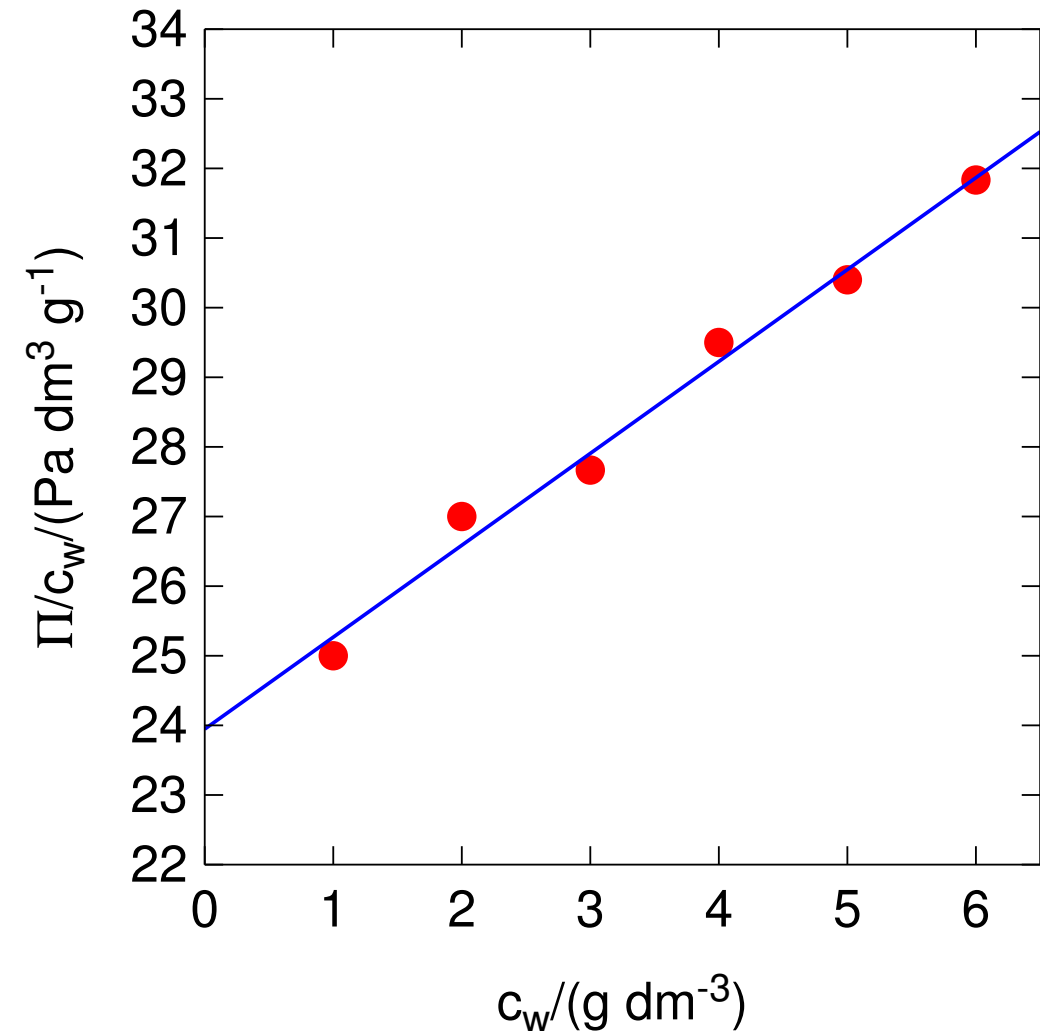
Vypočtete molární hmotnost molekuly enzymu.

Řešení. Po dosazení $c_2 = c_w/M$ do $\Pi = c_2RT(1 + Bc_2)$ dostaneme:

$$\frac{\Pi}{c_w} = \frac{RT}{M} + \frac{RTB}{M^2}c_w$$

Z grafu: $\frac{RT}{M} \doteq 24 \text{ Pa g}^{-1} \text{ dm}^3 = 24 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3$

$$M = \frac{8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{24 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3} = 103 \text{ kg mol}^{-1} \equiv 103 \text{ kDa}$$



Rovnice $\Pi = c_2RT$ se někdy zapisuje ve tvaru

$$\Pi = ic_2RT$$

kde c_2 je koncentrace původní látky a i je **van 't Hoffův faktor**, tj. průměrný počet molekul, na který se látka rozpadne (a které neprocházejí membránou), např.

$$i(\text{glukosa}) = 1$$

$$i(\text{NaCl}) = 2$$

$$i(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 + \alpha$$

(pokud ani jeden ion neprochází membránou).

Raoultův + Daltonův zákon

$$p_i = py_i = x_i p_i^S, \quad p = \sum_i p_i = \sum_i x_i p_i^S$$

Aplikujeme na:

látka 1 = rozpouštědlo

látka 2 = rozpuštěná netěkavá látka ($x_2 \approx 0$ čili $n_2 \ll n_1$)

pokud v ◉ disociuje, vztahují se n_2 a x_2 k disociované formě!

$$p_1 = x_1 p_1^S = p_1^S - x_2 p_1^S$$

neboli

$$\Delta p = -x_2 p_1^S = -p_1^S \frac{n_2}{n_1 + n_2} \stackrel{n_2 \ll n_1}{\approx} -p_1^S \frac{n_2}{n_1} = -p_1^S \frac{n_2}{m_1/M_1} = -p_1^S \underline{m}_2 M_1$$

Tlak nasycených par za $[T]$ se nad roztokem sníží

látka 1 = rozpouštědlo

látka 2 = rozpuštěná netěkavá látka (vč. případné disociace)

Zvýšení teploty varu roztoku o ΔT kompenzuje Δp . Clausius–Clapeyron:

$$\frac{1}{p} \frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT^2}$$

⇒

$$\Delta T \approx \frac{\Delta p}{p_1^S} \frac{RT_{\text{var},1}^2}{\Delta_{\text{výp}} H_{1,m}} = K_E \underline{m}_2$$

kde

$$K_E = \frac{RT_{\text{var},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{výp}} H_{1,m}} = \text{ebulioskopická konstanta}$$

Teplota varu roztoku je vyšší než čistého rozpouštědla za stejného tlaku

alternativní odvození:
následující slajd

Nebo $\Delta T = K_E i \underline{m}_2$
 \underline{m}_2 = molalita pův. látky
 i = van 't Hoffův faktor

Příklad. Při jaké teplotě vře za normálního tlaku polévka s 1 hm.% NaCl? $K_{E,\text{voda}} = 0.513 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Látka se (alespoň omezeně) rozpouští v rozpouštědle, ale v pevné fázi netvoří s rozpouštědlem tuhý roztok \Rightarrow pokles teploty tání.

Odvození: (i pro ebullioskopii): 1 = rozpouštědlo, 2 = rozpuštěná látka

$$x_1 = 1, T = T_{\text{tání}} : \quad \mu_1^{\bullet S}(T_{\text{tání}}) = \mu_1^{\bullet l}(T_{\text{tání}})$$

$$n_2 \ll n_1 \\ x_1 \approx 1$$

$$x_1 < 1, T = T_{\text{tání}} + \Delta T : \mu_1^S(T_{\text{tání}} + \Delta T) = \mu_1^l(T_{\text{tání}} + \Delta T, x_1)$$

$$\mu_1^S(T_{\text{tání}} + \Delta T) = \mu_1^l(T_{\text{tání}} + \Delta T) + RT \ln x_1$$

$$\mu_1^S(T_{\text{tání}}) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu_1^S}{\partial T} \right) = \mu_1^l(T_{\text{tání}}) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu_1^l}{\partial T} \right) + RT \ln(1 - x_2)$$

$$\Delta T \frac{\partial(\mu_1^l - \mu_1^S)}{\partial T} = \Delta T(-\Delta_{\text{tání}} S_m) = \Delta T \frac{-\Delta_{\text{tání}} H_m^{\bullet}}{T} \equiv \Delta T \frac{-\Delta_{\text{tání}} H_{1,m}}{T} = -RT \ln(1 - x_2) \approx RT x_2 \approx RT M_1 \underline{m}_2$$

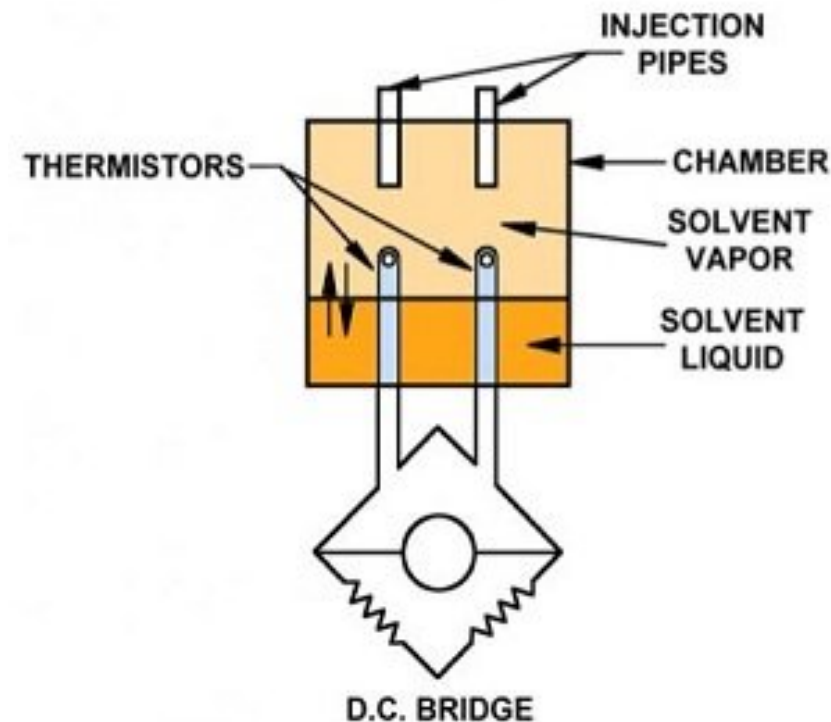
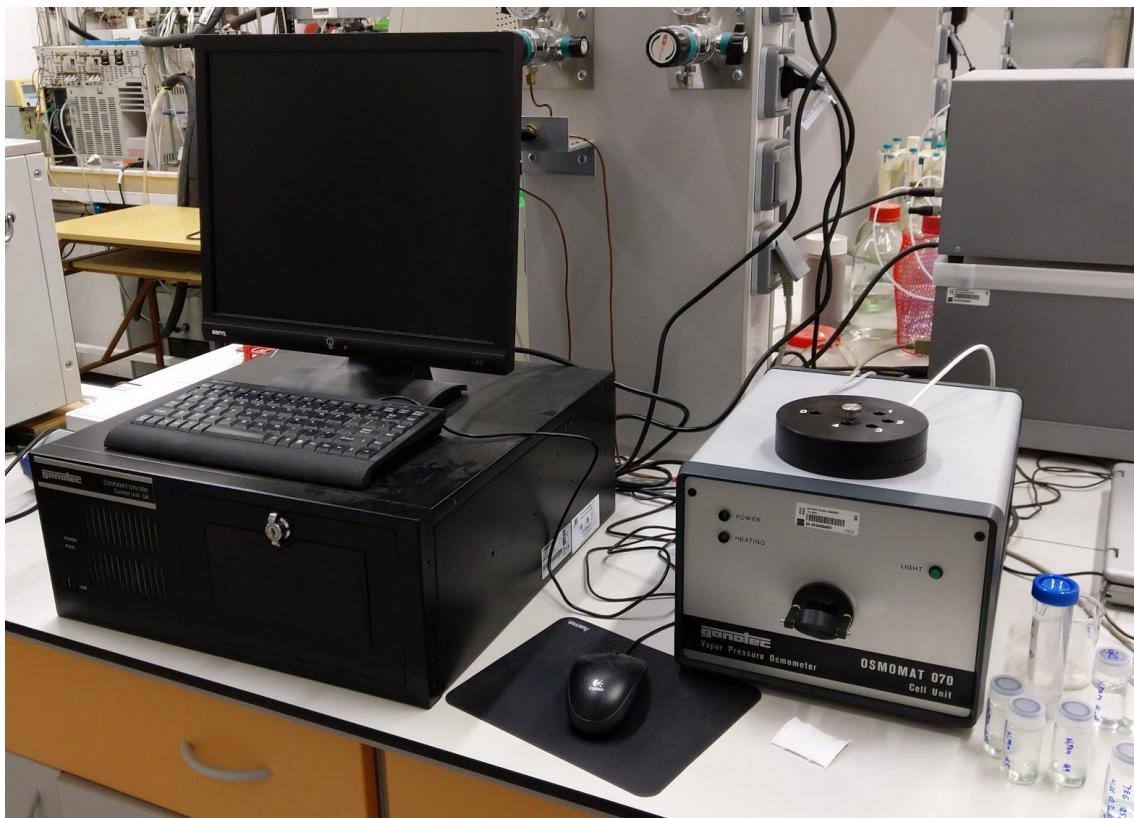
$$\Delta T = -K_K \underline{m}_2$$

$$K_K = \frac{RT_{\text{tání}}^2 M_1}{\Delta_{\text{tání}} H_{1,m}} = \text{kryoskopická konstanta}$$

$$\text{nebo } K_f = -K_K \\ \Delta T = K_f \underline{m}_2^{\text{nedisoc.}}$$

Příklad. Kdy začne mrznout pivo? $K_{K,\text{voda}} = 1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$.

- z kapky čistého rozpouštědla se kapalina vypařuje
- roztok má menší tlak nasycených par, proto na něm páry kondenzují
- ⇒ rozpouštědlo se ochladí, roztok ohřeje
- rozdíl teplot \propto koncentrace (koligativní vlastnost)



credit: <http://www.uicinc.com/model-833/>

Odezva závisí jen na **počtu molekul** (molů) rozpuštěných látek

● zvýšení bodu varu (ebulioskopie), $\Delta T = K_E \underline{m}_2 = K_E \frac{m_2}{m_1 M_2}$

● snížení bodu tání (kryoskopie), $\Delta T = -K_K \underline{m}_2 = -K_K \frac{m_2}{m_1 M_2}$

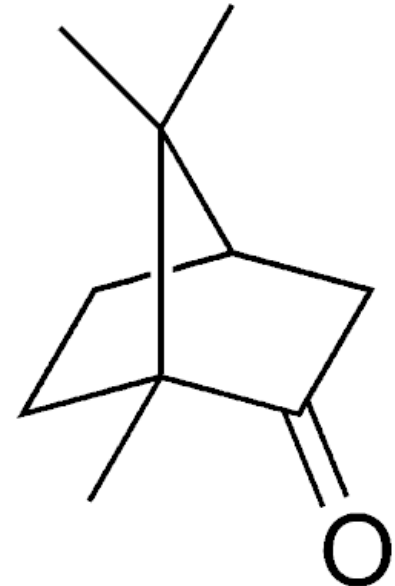
např. kafr (*camphor*): $K_K = 40 \text{ K kg mol}^{-1}$, $t_{\text{tání}} = 176 \text{ °C}$

● osmotický tlak, $\Pi = c_2 RT = \frac{m_2}{V M_2} RT$

● tlak plynu, $p = nRT/V = cRT = \frac{m}{V M_2} RT$ (jen plyny či těkavé látky)

Použití: stanovení molárních hmotností

Přesnost: ebulioskopie < kryoskopie < osmometrie tlaku nasycených par < membránová osmometrie



(+)-camphor